D5: JP-A-61-016903

Japanese Patent Office (JP)

Official Gazette of Publication of Patent (A)

Japanese Patent Application Publication No. 61-016903 (JP-A-61-016903)

Int. C1.6: 5

Identification Code:

Reference Number in

this office:

C08F8/14

7167-4]

220/06

8319-4]

Date of Publication of Application: January 24, 1986

Request for Examination: not yet 10

Number of the Inventions: 1

(7 pages in total)

Title of the Invention: Water-Absorbing Agent

Application Number: Japanese Patent Application No. 59-135330

Filing Date of Application: July 2, 1984

15 Inventor. Tadao SHIMOMURA

9-11, Shinsenrinishimachi 2-chome, Toyonaka-shi, Osaka,

Japan

Inventor:

Yoshio IRIE

12-10-704, Kozacho, Nishinomiya-shi, Hyogo, Japan

20

Inventor:

Yoshihiko MASUDA

23-A11-408, Yamadanishi 1-chome, Suita-shi, Osaka, Japan

Inventor:

Kazumasa KIMURA

8-4-214, Sekime 2-chome, Joto-ku, Osaka, Japan

Inventor:

Takumi HATSUDA

25

c/o Kawamo Dormitory of Nippon Shokubai Kagaku

Kogyo Co., Ltd., 10, Nakanoshimacho 4-chome, Suita-shi,

Osaka, Japan

Applicant:

Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.

1, Koraibashi 5-chome, Higashi-ku, Osaka, Japan

Agent:

Patent Attorney, Takeo YAMAGUCHI

Specification

1. Title of the Invention:

Water-Absorbing Agent

2. Claims:

15

20

25

1. A water-absorbing agent, which is obtained by mixing 100 parts by weight of a carboxyl-containing water-absorbing resin powder with 0.001 to 10 parts by weight of a polyhydric alcohol (A) and 0.01 to 8 parts by weight of at least one compound (B) selected from the group consisting of water and hydrophilic organic solvents, and heating the resultant mixture at a temperature of at least 90 °C to react the water-absorbing resin powder with the polyhydric alcohol to crosslink molecular chains of the water-absorbing resin powder near its surface.

2. A water-absorbing agent according to claim 1, wherein the carboxyl-containing water-absorbing resin is an alkali metal acrylate-type polymer obtained by copolymerizing 100 parts by weight of an acrylic acid salt-type monomer comprising 1 to 50 mol % of acrylic acid and 50 to 99 mol % of an alkali metal acrylate with 0 to 5 parts by weight of a crosslinkable monomer in an aqueous solution in a monomer concentration of at least 20 % by weight, and drying the resultant hydrogel polymer by heating.

3. Detailed Description of the Invention:

(Industrial Field of Utilization):

The present invention relates to water-absorbing agents. More specifically, it relates to water-absorbing agents which absorb an aqueous substance to a high degree upon contact with it and have high water

retentivity even under pressure.
(Prior Arts):

5

10

15

20

25

Attempts have been made to use a water-absorbing resin as one component of sanitary materials capable of absorbing body fluids, such as sanitary napkins and paper diapers. Known examples of such a water-absorbing resin are as follows: a hydrolyzate of a starch-acrylonitrile graft polymer (JP-B-49-043395); a neutralized product of a starch-acrylic acid graft polymer (JP-A-51-125468); a saponification product of a vinyl acetate-acrylic ester copolymer (JP-A-52-014689); a hydrolyzate of an acrylonitrile copolymer or acrylamide copolymer (JP-B-53-015959), or a crosslinked product of such a hydrolyzate; self-crosslinking type sodium polyacrylate obtained by reversed-phase suspension polymerization (JP-A-53-046389); and a crosslinked product of partially neutralized polyacrylic acid (JP-A-55-084304).

(Problems that the Invention Is to Solve):

However, the above conventional water-absorbing resins all have the serious defect that their speeds of water absorption are slower than cotton-like pulps or paper. Therefore, for example, when a conventional water-absorbing resin is incorporated in a paper diaper, the amount of water absorbed by the paper diaper is small for some time after the excretion of urine, so the wearer feels unpleasant as a result of contact of urine with the skin, and a long period of time is required until it dries up. Thus, various attempts have been made to increase the speed of water absorption.

For example, attempts were made to increase the surface area of the water-absorbing resin by reducing its particle diameter or granulating it or converting it into a scale-like form. Generally, however, when the

particle diameter of the water-absorbing resin is reduced, it forms so-called "fish-eyes" upon contact with urine, and this retards the speed of water absorption. Furthermore, when the water-absorbing resin is granulated, a single granule forms a single "fish-eye," and the speed of water absorption becomes slow. By converting the water-absorbing resin into a scale-like form, the speed of water absorption is considerably increased, but is still insufficient, and further, there is a restriction on the process of converting the resin into a scale-like form, so the equilibrium water absorption capacity is small. Moreover, scales are necessarily bulky, so large facilities are required for transportation and storage — this is not economical.

5

10

15

20

25

The present invention is to solve the aforesaid problems of the conventional known water-absorbing resins and has an object to provide a water-absorbing agent which has a high speed of water absorption and further has high water retentivity even under pressure.

(Means of Solving the Problems and Functions of the Invention):

The present inventors made extensive investigations in order to solve the aforesaid problems and, as a result, completed the present invention by finding that a water-absorbing agent, which is obtained by mixing a water-absorbing resin powder with a polyhydric alcohol and a specific compound and heating the resultant mixture, solves the problems of the conventional water-absorbing resins.

A water-absorbing agent, according to the present invention, is obtained by mixing 100 parts by weight of a carboxyl-containing water-absorbing resin powder with 0.001 to 10 parts by weight of a polyhydric alcohol (A) and 0.01 to 8 parts by weight of at least one compound (B) selected from the group consisting of water and hydrophilic organic

solvents, and heating the resultant mixture at a temperature of at least 90 °C to react the water-absorbing resin powder with the polyhydric alcohol to crosslink molecular chains of the water-absorbing resin powder near its surface.

5

10

15

20

The water-absorbing resin, as used in the present invention, needs to contain a carboxyl group. Such a water-absorbing resin is, for example, at least one member selected from the group consisting of a hydrolyzate of a starch-acrylonitrile graft polymer, a partial-neutralization product of a starch-acrylic acid graft polymer, a saponification product of a vinyl acetate-acrylic acid ester copolymer, a hydrolyzate of an acrylonitrile copolymer or acrylamide copolymer, a crosslinked product of the hydrolyzate of an acrylonitrile copolymer or acrylamide copolymer, partially neutralized polyacrylic acid, and a crosslinked product of the partially neutralized polyacrylic acid. Among them, ones that have a crosslinked structure are desirable, but ones that do not have any crosslinked structure are also usable.

In the present invention, preferred examples among the above water-absorbing resins are as follows:

- (1) alkali metal acrylate-type polymers obtained by copolymerizing 100 parts by weight of an acrylic acid salt-type monomer comprising 1 to 50 mol % of acrylic acid and 50 to 99 mol % of an alkali metal acrylate with 0 to 5 parts by weight of a crosslinkable monomer in an aqueous solution in a monomer concentration of at least 20 % by weight, and drying the resultant hydrogel polymer by heating;
- 25 (2) water-absorbing resins obtained by dispersing an aqueous solution of acrylic acid and/or alkali metal acrylate containing a water-soluble radical polymerization initiator and, if necessary, a crosslinkable

monomer into an alicyclic and/or an aliphatic hydrocarbon solvent in the presence of a surfactant with an HLB of 8-12, and carrying out suspension polymerization;

(3) saponification products of copolymers of vinyl esters with ethylenically unsaturated carboxylic acids or derivatives thereof;

5

10

15

20

25

- (4) water-absorbing resins obtained by polymerizing starch and/or cellulose, monomers having a carboxyl group or being capable of forming a carboxyl group by hydrolysis, and, if necessary, crosslinkable monomers in an aqueous medium, and further, if necessary, carrying out hydrolysis; and
- (5) water-absorbing resins obtained by reacting maleic anhydride-based copolymers of at least one monomer, selected from the group consisting of α -olefin and vinyl compounds, and maleic anhydride upon alkaline substances, and further, if necessary, reacting the resultant reaction product upon polyvalent epoxy compounds.

There is no limitation to the amount of the carboxyl groups of the water-absorbing resin, but preferably at least 0.01 equivalent of carboxyl groups are present per 100 g of the water-absorbing resin. In the case of the partially neutralized polyacrylic acid, for example, the proportion of the unneutralized portion is preferably 1 to 50 mol %.

The shape of the water-absorbing resin powder, used in the present invention, is not particularly restricted, either. For example, it may be a spherical powder obtained by reversed-phase suspension polymerization, a scaly powder obtained by drum drying, or an irregularly shaped powder obtained by pulverizing the resin mass.

The polyhydric alcohol (A), used in the present invention, needs to have at least two hydroxyl groups per molecule. Particularly preferred

one among such polyhydric alcohols is at least one member selected from the group consisting of diethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol, glycerol, polyglycerol, propylene glycol, diethanolamine, triethanolamine, polyoxypropylene, oxyethylene-oxypropylene block copolymers, sorbitan fatty acid esters, polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters, trimethylolpropane, pentaerythritol, and sorbitol.

5

10

15

20

25

The amount of the polyhydric alcohol (A), used in the present invention, is 0.001 to 10 parts by weight, preferably 0.01 to 5 parts by weight, per 100 parts by weight of the water-absorbing resin powder. Within this range, a water-absorbing agent having high speed of water absorption is obtained. In the case where the amount of the polyhydric alcohol (A) exceeds 10 parts by weight, however, not only is it economically disadvantageous, but also the proportion of the water-absorbing resin is decreased, so the amount of water absorbed decreases. In the case where the amount of the polyhydric alcohol (A) is smaller than 0.001 parts by weight, no increase in the speed of water absorption is observed even if a long period of time is spent for the heat-treatment.

The compound (B), used in the present invention, is at least one member selected from the group consisting of water and hydrophilic organic solvents, and performs the function of promoting the uniform dispersion of the polyhydric alcohol (A) over the surface of the water-absorbing resin powder and the penetration of the polyhydric alcohol (A) into the vicinity of the surface of the water-absorbing resin powder. The hydrophilic organic solvent, which can compose the compound (B), may be such as is uniformly miscible with the polyhydric alcohol (A) and does not adversely affect the performance of the water-absorbing resin. Examples of such include: lower alcohols such as methyl alcohol, ethyl

alcohol, n-propyl alcohol, iso-propyl alcohol, n-butyl alcohol, iso-butyl alcohol, and t-butyl alcohol; ketones such as acetone; ethers such as dioxane and tetrahydrofuran; amides such as N,N-dimethylformamide; and sulfoxides such as dimethyl sulfoxide. Among the compounds (B), water alone or aqueous compounds obtained by partially substituting the hydrophilic organic solvent for water are preferred for economy or avoidance of fires or pollution.

5

10 .

15

20

25

The optimal amount of the compound (B), used in the present invention, varies depending upon the type or particle size of the waterabsorbing resin powder, but is 0.01 to 8 parts by weight, preferably 0.1 to 6 parts by weight, per 100 parts by weight of the waterabsorbing resin powder. In the case where the amount of the compound (B) exceeds 8 parts by weight, not only does the heat-treatment consume time, but also together with the polyhydric alcohol (A) the compound (B) penetrates into the central parts of the water-absorbing resin powder particles, so the crosslinking reaction with the polyhydric alcohol (A) proceeds to their center — this reduces the performance of the water-absorbing resin —, and further, depending upon the type of the compound (B), lumps are liable to form when mixing the water-absorbing resin powder with the compound (B), therefore resulting in non-uniform mixing. On the other hand, in the case where the amount of the compound (B) is smaller than 0.01 parts by weight, no effect of adding the compound (B) is observed.

Generally, mixing of the water-absorbing resin powder with the polyhydric alcohol (A) and the compound (B) in the present invention is effected by spraying or dropwise adding a mixture of the polyhydric alcohol (A) and the compound (B) to the water-absorbing resin powder. For uniform mixing, mixers having a high mixing power are desirable,

but ordinary mixers or kneaders may be used. Examples include a cylindrical mixer, a double-cone blender, a V-type mixer, a ribbon-type mixer, a screw type mixer, a fluidizing-type mixer, a rotating disc-type mixer, a gas-current type mixer, a twin-arm type kneader, an internal mixer, a muller-type kneader, a roll mixer, and a screw-type extruder.

The mixture obtained by mixing the water-absorbing resin powder with the polyhydric alcohol (A) and the compound (B) is then heated by using an ordinary dryer or a heating oven, for example, a groove-type stirred dryer, a rotating dryer, a disc dryer, a kneading dryer, a fluidized bed dryer, a flash dryer, and an infrared ray dryer. The heating temperature is at least 90 °C, preferably 150 to 250 °C. In the case where the heating temperature is lower than 90 °C, long periods of time are required for the heating treatment — this is economically disadvantageous -, and further, with certain types or amounts of the polyhydric alcohol (A), the crosslinking reaction sometimes does not proceed to an extent sufficient for the exhibition of the effects of the present invention. If the heating temperature is adjusted to a range of 150 to 250 °C, then the crosslinking reaction to an extent sufficient for the exhibition of the effects of the present invention can be carried out within a short period of time without any likelihood of coloration or degradation of the water-absorbing resin. At high temperature exceeding 250 °C, however, caution is needed because thermal degradation occurs in certain types of the water-absorbing resin.

(Effects of the Invention):

5

10

15

20

25

The water-absorbing agent so obtained has various advantages over the conventional known water-absorbing resins. That is to say, the waterabsorbing agent of the present invention can be produced at low cost by a simple industrial method comprising the steps of mixing the water-absorbing resin powder with the polyhydric alcohol (A) and the compound (B) and heating the resultant mixture to thereby react the water-absorbing resin powder effectively upon the polyhydric alcohol (A). Furthermore, it has a higher speed of water absorption than the conventional known water-absorbing resins without forming "fish-eyes" of the powder, and surprisingly, has high water retentivity even under pressure.

The water-absorbing agent of the present invention can find a wide range of applications, for example, to: absorbents for paper diapers and sanitary cotton; solidification of sludge; prevention of building materials from dewing; water-holding agents for agriculture and horticulture; drying agents.

The following examples illustrates the present invention in greater detail. It should, however, be understood that they in no way limit the scope of the present invention. In these examples, percentages and parts are by weight unless otherwise specified.

EXAMPLE 1:

5

10

15

20

25

Four thousand parts of a 43 % aqueous solution of an acrylate salt monomer composed of 74.95 mol % of sodium acrylate, 25 mol % of acrylic acid, and 0.05 mol % of trimethylolpropane triacrylate was statically polymerized in the presence of 0.6 parts of ammonium persulfate and 0.2 parts of sodium hydrogen sulfite in an atmosphere of nitrogen at 55 to 80 °C to obtain a hydrogel polymer. The resultant polymer was dried in a hot air drier at 180 °C and then crushed with a hammer-type crusher and then sieved on a 28-mesh wire gauze to obtain a powder that passed through the 28-mesh sieve (powder A).

One hundred parts of the powder A, 2 parts of glycerol, 2 parts of water, and 2 parts of ethanol were mixed by a paddle-type mixer, and the resultant mixture was continuously heat-treated with a paddle-type dryer. The average residence time in the paddle-type dryer was 20 minutes, and the temperature of the material at the outlet of the dryer was 190 °C. As a result, a water-absorbing agent (1) was obtained. The respective water absorption capacities of the powder A and the water-absorbing agent (1), and the formation of "fish-eyes," were evaluated as follows:

The resultant powder A or water-absorbing agent (1), 0.2 g, was uniformly put into a tea bag-type bag (40 mm × 150 mm) of a nonwoven fabric. The bag was dipped into 0.9 % saline solution, and the weight of the bag was measured 1 minute later and 10 minutes later. The weight of the bag alone after absorption was used as a blank, and the water absorption capacity of the water-absorbing agent was calculated in accordance with the following equation:

Water absorption capacity = {(Weight after absorption) (g) - Blank (g)} /
(Weight of the water-absorbing agent) (g)

On the other hand, a small amount of the powder A or waterabsorbing agent (1) was dropped on paper wetted with water, and the formation of "fish-eyes" was observed visually.

The results are shown in Table 1. It is seen that the speed of water absorption by the water-absorbing agent (1) was much higher than that by the powder A.

COMPARATIVE EXAMPLE 1:

5 .

10

15

20

25

One hundred parts of the powder A, obtained in Example 1, was

mixed with 2 parts of glycerol by a paddle-type mixer. The resultant mixture was heat-treated by a paddle-type dryer in the same way as in Example 1 to give a comparative water-absorbing agent (1). The resultant comparative water-absorbing agent (1) was evaluated in the same way as in Example 1.

The results are shown in Table 1. It is seen that the comparative water-absorbing agent (1) had a much higher speed of water absorption than the powder A, but a lower speed of water absorption than the water-absorbing agent (1) obtained in Example 1.

10 EXAMPLE 2:

5

15

20

25

One hundred parts of the powder A, obtained in Example 1, was mixed with 2 parts of sorbitan monostearate and 4 parts of water by a twin-arm type kneader. The resultant mixture was heat-treated by a paddle-type dryer in the same way as in Example 1 to give a water-absorbing agent (2). The resultant water-absorbing agent (2) was evaluated in the same way as in Example 1. The results are shown in Table 1.

EXAMPLE 3:

One hundred parts of the powder A, obtained in Example 1, was mixed with 2 parts of sorbitan monostearate and 4 parts of ethyl alcohol by a twin-arm type kneader. The resultant mixture was heat-treated by a paddle-type dryer in the same way as in Example 1 to give a water-absorbing agent (3). The resultant water-absorbing agent (3) was evaluated in the same way as in Example 1. The results are shown in Table 1.

COMPARATIVE EXAMPLE 2:

The steps of polymerizing, drying, and crushing were carried out in

the same way as in Example 1 except that 2 parts of glycerol was added to the aqueous solution of the acrylate salt monomer. A portion of the resultant powder, which portion passed through a 28-mesh sieve, was separated as a powder B, and then put on a stainless dish, and then heattreated in a hot air drier at 200 °C for 15 minutes, thus obtaining a comparative water-absorbing agent (2). The powder B and the comparative water-absorbing agent (2), obtained above, were evaluated in the same way as in Example 1. The results are shown in Table 1.

COMPARATIVE EXAMPLE 3:

One hundred parts of the powder A, obtained in Example 1, was mixed with 2 parts of glycerol, 10 parts of water, and 10 parts of ethyl alcohol by a paddle-type mixer. The resultant mixture was heat-treated by a paddle-type dryer in the same way as in Example 1 to give a comparative water-absorbing agent (3). The resultant comparative water-absorbing agent (3) was evaluated in the same way as in Example 1. The results are shown in Table 1.

EXAMPLE 4:

5

10

15

20

25

One hundred parts of the powder A, obtained in Example 1, was mixed with 2 parts of glycerol, 2 parts of water, and 2 parts of ethyl alcohol by a paddle-type mixer, and the resultant mixture was continuously heat-treated with a paddle-type dryer. The average residence time in the paddle-type dryer was 100 minutes, and the temperature of the material at the outlet of the dryer was 120 °C. As a result, a water-absorbing agent (4) was obtained. The resultant water-absorbing agent (4) was evaluated in the same way as in Example 1. The results are shown in Table 1.

COMPARATIVE EXAMPLE 4:

One hundred parts of the powder A, obtained in Example 1, was

mixed with 2 parts of glycerol, 2 parts of water, and 2 parts of ethyl alcohol by a paddle-type mixer, and the resultant mixture was continuously heat-treated with a paddle-type dryer. The average residence time in the paddle-type dryer was 180 minutes, and the temperature of the material at the outlet of the dryer was 60 °C. As a result, a comparative water-absorbing agent (4) was obtained. The resultant comparative water-absorbing agent (4) was evaluated in the same way as in Example 1. The results are shown in Table 1.

EXAMPLE 5:

5

10

15

20

25

A mixture of 50 parts of corn starch, 200 parts of water, and 1,000 parts of methanol was charged into a reactor as equipped with a stirring rod, a nitrogen-blowing tube, and a thermometer, and the mixture was stirred at 50 °C for 1 hour under a nitrogen gas current and then cooled to 30 °C. Then, 25 parts of acrylic acid, 75 parts of sodium acrylate, 0.5 parts of methylenebisacrylamide, 0.1 part of ammonium persulfate as a polymerization catalyst, and 0.1 part of sodium hydrogen sulfite as a promotor were added to the mixture to carry out a reaction at 60 °C for 4

A powder which was obtained by filtering the above suspension was washed with a water-methyl alcohol mixture solution (water: methyl alcohol = 2:10 by weight), and then dried at 60 °C for 3 hours under vacuum, and then crushed, and further sieved on a 28-mesh wire gauge, thus obtaining a powder C which passed through the 28-mesh wire gauge.

hours, thus obtaining a white suspension.

One hundred parts of the powder C was mixed with 5 parts of glycerol and 5 parts of water by a turbilizer (made by Hosokawa Micron Co., Ltd.), and the resultant mixture was heat-treated in a kneading dryer at 180 °C for 30 minutes, thus obtaining a water-absorbing agent (5).

When separated from the dryer, the material had a temperature of 178 °C. The powder C and the water-absorbing agent (5), obtained above, were evaluated in the same way as in Example 1. The results are shown in Table 1.

5 EXAMPLE 6:

10

15

20

25

To a mixture of 60 parts of vinyl acetate and 40 parts of methyl acrylate, 0.5 parts of benzoyl peroxide was added as a polymerization initiator, and the resultant mixture was dispersed into 30 parts of water containing 3 parts of partially saponified polyvinyl alcohol and 10 parts of table salt, and the resultant suspension was polymerized at 65 °C for 6 hours, and then filtered, and then dried, thus obtaining a copolymer. The resultant copolymer was saponified, washed, and dried in sequence, and the resultant product was pulverized and then classified, thus obtaining a powder D which passed through a 28-mesh wire gauge.

Two parts of trimethylolpropane and 5 parts of acetone were added to 100 parts of the powder D, and the resultant mixture was placed into a ribbon blender with a jacket heated to 230 °C with a catalyst, and then mixing and heating were carried out, thus obtaining a water-absorbing agent (6). When separated from the blender, the material had a temperature of 186 °C. The powder D and the water-absorbing agent (6), obtained above, were evaluated in the same way as in Example 1. The results are shown in Table 1.

EXAMPLE 7:

Three hundred parts of n-hexane was taken into a reactor, and 0.7 parts of sorbitan monostearate was dissolved into it. Then, into the resultant solution, an aqueous monomer solution was dispersed, wherein the aqueous monomer solution was obtained by dissolving 30

parts of acrylic acid into 40 parts of water, neutralizing the resultant solution with 12.5 parts of sodium hydroxide, and dissolving 0.05 parts of potassium persulfate into the neutralized solution. Then, the resultant mixture was polymerized at 65 °C for 5 hours under a nitrogen gas stream. After the polymerization, the product was dried under reduced pressure and then crushed, thus obtaining a powder E which passed through a 28-mesh wire gauge.

One hundred parts of the powder E was mixed with 3 parts of polyethylene glycol-400, 2 parts of ethyl alcohol, and 4 parts of dioxane by a V-type mixer. The resultant mixture was placed in the shape of a thin layer on a belt conveyor and then passed through an infrared ray dryer to heat-treat it, thus obtaining a water-absorbing agent (7). The average heating time was 10 minutes, and the temperature of the material at the outlet of the dryer was 193°C. The powder E and the water-absorbing agent (7), obtained above, were evaluated in the same way as in Example 1. The results are shown in Table 1.

EXAMPLE 8:

5

10

15

20

25

Three grams of each of the powder A and the water-absorbing agent (1), both obtained in Example 1, and the comparative water-absorbing agents (1) and (3), obtained in Comparative Examples 1 and 3 respectively, were uniformly distributed over a commercially available baby paper diaper (composed of a nonwoven fabric, a cotton-like pulp, water-absorbing paper, and a waterproof film, and having a weight of 72 g), and 100 cc of 0.9 % saline solution was added to the paper diaper. After standing stationary at room temperature for 10 minutes, ten paper towels (23 cm × 23 cm) were folded in two and laid over the paper diaper. A weight of 10 kg was placed on the towel assembly, and the entire assembly

was left to stand stationary for 1 minute. Then, the amount of the saline solution which migrated to the paper towels was measured. The results are shown in Table 2.

Table 1

		Absorption capacity after		Formation of	
		1 minute	10 minutes	"fish-eyes" (*)	
Example 1	Powder A Water-absorbing agent (1)	30 54	52 65	×	
Comparative Example 1	Comparative water- absorbing agent (1)	45	61	0	
Example 2	Water-absorbing agent (2)	53	63	0	
Example 3	Water-absorbing agent (3)	48	60		
Comparative Example 2	Powder B Comparative water- absorbing agent (2)	25 25	38 36	х Д	
Comparative Example 3	Comparative water- absorbing agent (3)	41	50	0	
Example 4	Water-absorbing agent (4)	49	50	0 .	
Comparative Example 4	Comparative water- absorbing agent (4)	38	55	Δ	
Example 5	Powder C Water-absorbing agent (5)	20 37	39 40	×	
Example 6	Powder D Water-absorbing agent (6)	19 - 40	37 45	×	
Example 7	Powder E Water-absorbing agent (7)	18 41	31 48	ש	

(*) The evaluation was on the following standard:

◎: No "fish-eyes" formed;△: "fish-eyes" did not easily form;X: "fish-eyes" formed.

Table 2

	Example 1		Comparative Example 1	Comparative Example 3
	Water- absorbing agent (1)	Powder A	Comparative water- absorbing agent (1)	Comparative water- absorbing agent (3)
Amount of migration (g)	2.1	25.6	8.5	7.2

As is clear from the results shown in Table 1, the water-absorbing agents in accordance with the present invention do not form "fish-eyes," and have a high speed of water absorption. Furthermore, as is clear from the results shown in Table 2, the water-absorbing agents in accordance with the present invention has high water retentivity even under pressure.

Patent Applicant:

Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.

Agent:

5

Takeo YAMAGUCHI

(19) 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭**61** – 16903

⑤Int Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

43公開 昭和61年(1986)1月24日

C 08 F 8/14 220/06 7167-4 J 8319-4 J

審查請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

69発明の名称 吸水剤

> 创特 願 昭59-135330

(22)出 願 昭59(1984)7月2日

79発 明 者 下 村 忠 生 豊中市新千里西町2丁目9番11号

@発 明 渚 71. 入

夫 好

西宮市高座町12番 10-704号

明 増 ②発 者 \blacksquare @発

人

善 彦

男

剛

吹田市山田西1丁目23番地 A11-408

明 者 村 正 木 和

大阪市城東区関目2丁目8番地 4号棟214号

⑫発 明 者 卓 己 初 \boxplus

吹田市中の島町4丁目10番 日本触媒化学工業株式会社川

面寮内

人 创出 願 日本触媒化学工業株式 大阪市東区高麗橋5丁目1番地

会社 Ш

細

発明の名称

何代 理

吸 水

- 特許請求の範囲
 - カルポキシル基を有する吸水性樹脂粉末に、 多価アルコール(A)と、水および親水性有機溶 媒からなる群より選ばれる1種または2種以 上の化合物(B)とを、吸水性樹脂粉末100重 量部に対して多価アルコール(A) 0.001~10 重量部および化合器(B) 0.01~8重量部の割 合で混合し、90℃以上の温度で加熱して、 吸水性樹脂粉末と多価アルコールとを反応さ せて、吸水性樹脂粉末の表面近傍の分子鎖を 架橋させることにより得られる吸水剤。
 - 2. カルポキシル基を有する吸水性樹脂が、ア クリル酸1~50モルもとアクリル酸アルカ り金属塩50~99モルダとからなるアクリ ル酸塩系単量体100重量部および架橋性単 量体0~5重量部を、20重量が以上の単量 体濃度で水溶液共重合して形成されるゲル状

含水重合体を加熱乾燥して得られたアクリル 酸アルカリ金属塩系重合体である特許請求の 範囲第一項記載の吸水剤。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は吸水剤に関するものである。更に詳 しくは、水性物質と接した時に高度に水性物質 を吸収し、しかも加圧下においても保水性の大 きい吸水剤に関するものである。

(従来の技術)

従来、生理綿、紙おむつ或いはその他の体液 を吸収する衛生材料に、一構成材料とした吸水 性樹脂を用いる試みがなされている。このよ うな吸水性樹脂としては、例えば、デンブン - アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解 物 (特公昭 49 - 43395 号)、デンプン - アクリ ル酸グラフト重合体の中和物(特開昭 5 1 -125468号)、酢酸ピニル-アクリル酸エステ ル共重合体のケン化物 (特開昭52-14689 号)、アクリロニトリル共重合体もしくはアク

- 2 -

リルアミド共重合体の加水分解物(特公昭 5 3 - 1 5 9 5 9 号)、または、これらの架橋体、逆相 懸濁重合によつて得られた自己架橋型ポリアク リル酸ナトリウム(特開昭 5 3 - 4 6 3 8 9 号)、 ポリアクリル酸部分中和物架橋体(特開昭 5 5 - 8 4 3 0 4 号)等が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

ところが、これら従来の吸水性樹脂はいずれ も綿状パルプや紙に比較して、吸水速度が遅い という致命的な欠陥を有している。そのために、 例えば紙おむつに従来の吸蓋性樹脂を組み込ん だ場合、尿が排泄された後しばらくは紙おむつ の吸水量が少ないために肌に尿がふれて不快感 があり、サラツと乾いた状態になるのに時間を 要しているのが現状である。そこで、吸水速度 を速くするために種々の試みがなされている。

例えば、表面積を大きくするために、粒径を 小さくしたり、顆粒状にしたり或いはリン片状 にしたりする試みがなされている。ところが、 一般に吸水性樹脂の粒径を小さくすると、尿に

- 3 -

て得られた吸水剤が従来の吸水性樹脂の有する 問題点を解決することを見いだして、本発明を 完成するに至つた。

即ち、本発明の吸水剤は、カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末に、多価アルコール(A)と、水および親水性有機溶媒からなる群より選ばれる1種または2種以上の化合物(B)とを、吸水性樹脂粉末100重量部に対して多価アルコール(A)0.001~10重量部および化合物(B)0.01~8 重量部の割合で混合し、90℃以上の温度で加熱して、吸水性樹脂粉末と多価アルコールとを反応させて、吸水性樹脂粉末の表面近傍の分子鎖を架橋させるととにより得られるものである。

本発明において用いられる吸水性樹脂は、カルボキシル基を有していることが必要である。このような吸水性樹脂としては、デンブン・アクリロニトリルグラフト重合体の部分中和物、酢酸ピニル・アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もし

接した場合いわゆる"ママコ"になり、却つて吸水速度が遅くなる。吸水性樹脂を顆粒状ではったが一つのでなり、却つて吸水性樹脂をりからなり、かななり、といいなり、といいのではいかある。さん、変がでは、では、変がある。さん、運搬、に大きな設備が必要になり、経済的でない。

本発明は、従来知られている吸水性樹脂の有している上記の如き問題点を解決するものであり、その目的は、吸水速度が大きく、加圧下においても保水性の大きい吸水剤を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、吸水性樹脂粉末に多価アルコールおよび特定の化合物を混合・加熱処理し

- 4 -

くはアクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、ポリアクリル酸部分中和物、ポリアクリル酸部分中和物架橋体等の1種又は2種以上を用いることができる。これらのうち、架橋構造を有していないものでも用いることができる。

このような吸水性樹脂の中で、本発明で好ま しいものとしては、例えば次の①~⑤項の各項 に示した吸水性樹脂を挙げることができる。

- ① アクリル酸 1~50モル 8とアクリル酸アルカリ金属塩 50~99モル 8とからなるアクリル酸塩系単量体 100重量部および架橋性単量体 0~5重量部を20重量 8以上の単量体濃度で水溶液共重合して形成されるゲル状含水重合体を加熱乾燥して得られたアクリル酸アルカリ金属塩系重合体。
- ② 脂環族および/または脂肪族炭化水素溶媒中に、水溶性ラジカル重合開始剤および必要により架橋性単量体を含有するアクリル酸お

よび/またはアクリル酸アルカリ金属塩の水溶液をHLB8~12の界面活性剤の存在下に分散させ、懸濁重合させて得た吸水性樹脂。

- ③ ビニルエステルとエチレン系不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体のケン化物。
- ④ デンプンおよび/またはセルロース、カルボキシル基を有するかまたは加水分解によりカルボキシル基を生成する単量体、および必要により架橋性単量体を、水性媒体中で重合させ、必要によりさらに加水分解を行うことにより得られた吸水性樹脂。
- ⑤ α-オレフインおよびビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体と無水マレイン酸とからなる無水マレイン酸系共重合体にアルカリ性物質を反応させ、必要により得られた反応生成物に多価エポキシ化合物を反応させて得られた吸水性樹脂。

吸水性樹脂の有するカルポキシル基の量については、特に制限はないが、吸水性樹脂100g

- 7 -

タエリスリトールおよびソルビトールからなる 群から選ばれた1種又は2種以上が好ましい。

本発明において使用される多価アルコール(A)の量は、吸水性樹脂100重量部に対して0.001~10重量部、好ましくは 0.01~5重量部の範囲の割合である。この範囲内の量であれば吸水速度の大きな吸水剤が得られる。しかし、10重量部を超える量では不経済となるばかりか、吸水性樹脂の割合が少なくなるので吸水量が少なくなる。逆に 0.001重量部未満の少ない量では熱処理に長時間を要しても吸水速度の改良が見られない。

本発明において使用される化合物(B)は、水および親水性有機溶媒からなる群より選ばれる1種または2種以上のものであり、多価アルコール(A)の吸水性樹脂粉末表面への均一分散と表面近傍への浸透を促進する作用を有する。化合物(B)を構成し得る親水性有機溶媒としては、多価アルコール(A)と均一に混合し、吸水性樹脂の性能に影響を及ぼさないものであればよい。その

当りカルボキシル基が 0.01 当量以上存在する ことが好ましい。ポリアクリル酸部分中和物を 例にとれば、未中和部分の割合が 1~50 モル まであることが好ましい。

本発明において用いられる吸水性樹脂粉末の形状についても特に制限はなく、例えば逆相懸濁重合で得られる球状、ドラム乾燥で得られるリン片状、樹脂塊を粉砕して得られる無定形状等のいずれでもよい。

本発明において使用される多価アルコール(A) 必要を1分子当り2個以上持つことで中でといるの中である。そのような多価アルコールの中でとがもりコール、ジェチレングリコール、グリールでリン、ボリグリセリン、、トリエチンフールンシェチンンプロック共重合体、ソルピタン脂酸エステル、ポリオチシコールプロパン、ペリメチロールプロパン、ペリメチロールプロパン、ペリメチロールプロパン、ペリスチロールプロパン、ペリスチロールプロパン、ペリスチロールプロパン、ペリステル、トリメチロールプロパン、ペリステル、トリメチロールプロパン、ペリカーを受している。

- 8 -

本発明において使用される化合物(B)の量は、吸水性樹脂粉末の種類や粒度によつてその最適量は異なるが、吸水性樹脂粉末100重量部に対して001~8重量部、好ましくは0.1~6重量部の範囲の割合である。化合物(B)の量が8重量部を越える量では、加熱処理に時間がかかるばかりでなく、吸水性樹脂粉末粒子の中心部にまで多価アルコール(A)と共に浸透して、多価

アルコール(A)による架橋反応が中心部まで進み、吸水性樹脂の性能を低下させることになり、さらに、使用する化合物(B)の種類によつては、吸水性樹脂粉末に混合する際に塊りが出来やすくなり混合が不均一になる。一方、化合物(B)の量が 0.01 重量部未満の少ない量では、化合物(B)を添加した効果が認められない。

-11-

従来公知の吸水性樹脂に比較して種々の長所を有しているものである。すなわち、本発明の吸水性樹脂がまなります。のであるとなりに変更にはないができないの吸水性樹脂ができるという工業的には、ではないの吸水性樹脂に比較しているでは、できな保水性を有している。

本発明の吸水剤は、紙おむつ、生理綿等用の吸収剤として用いることができる他に、汚泥の凝固、建材の結び防止、農園芸用保水剤あるいは乾燥剤等として広い用途に用いることができる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例にのみ限定されるものではない。尚、例中特にことわりのない限り、多は重量多を、部は重量部をそれぞれ示すものとする。

吸水性樹脂粉末に多価アルコール(A)および化 合物(B)を混合して得られた混合物を加熱するに は、通常の乾燥器や加熱炉を用いることができ る。例えば、帯型撹拌乾燥器、回転乾燥器、円 盤乾燥器、捏和乾燥器、流動層乾燥器、気流乾 燥器、赤外線乾燥器等である。加熱処理温度は 90℃以上、好ましくは150~250℃の範 囲である。90℃未満の低温では、加熱処理に 長時間を要するので経済的でないばかりか、多 価アルコール(A)の種類や使用量によつては本発 明の効果が発現するのに充分な程度まで架橋反 応が進まないととがある。加熱処理温度を150 ~250℃の範囲とすると、吸水性樹脂の着色 や劣化の危惧なく、短時間のうちに本発明の効 果を発現させるだけの架橋反応を行うことがで きるが、250℃を越える高温では、吸水性樹 脂の種類によつては熱劣化が起とるので注意を 要する。

(発明の効果)

とのようにして得られた本発明の吸水剤は、

-12-

実施例1

アクリル酸ナトリウム 7 4.9 5 モル 8、アクリル酸 2 5 モル 8 およびトリメチロールプロパントリアクリレート 0.0 5 モル 8 からたるアクリル酸塩系単量体の 4 3 8 水溶液 4 0 0 0 0 部を、過硫酸アンモニウム 0.6 部および亜硫酸水素ナトリウム 0.2 部を用いて窒素雰囲気中 5 5~8 0 ℃で静置重合し、ゲル状含水重合体を得た。このゲル状含水重合体を1 8 0 ℃の熱風乾燥器で乾燥後、ハンマー型粉砕機で粉砕し、2 8 メッシュ 金網で篩分けして、2 8 メッシュ 通 過物(粉体 A)を得た。

粉体 A 1 0 0 部に、グリセリン 2 部、水 2 部 およびエチルアルコール 2 部をパドル型混合機 で混合し、得られた混合物をパドルドライヤー により連続的に加熱処理した。とのパドルドラ イヤーの平均滞留時間は 2 0 分間であつた。排 出口での材料温度は 1 9 0 ℃であつた。このよ らにして吸水剤(1)を得た。得られた粉体 A およ び吸水剤(1)の吸収倍率とママコ生成の有無を下 記のようにして評価した。

得られた粉体 A または吸水剤(1) 0.2 9 を不織布製のテイーバック式袋(4 0 mm×1 5 0 mm)に均一に入れ、0.9 9 食塩水に浸漬し、1 分後および10分後の重量を測定した。テイーバック式袋のみの吸収重量をプランクとして、次式に従つて吸水剤の吸収倍率を算出した。

吸収倍率 = 吸収後の重量(タ) - プランク(タ) 吸水剤の重量(タ)

また、ママコ生成の有無を、水で湿らせた紙の上に少量の粉体 A または吸水剤(1)をおとした時の様子を観察することにより行つた。

第1表に結果を示すが、粉体Aに比べ吸水剤(1)は吸水速度が著しく改善されている。

比較例 1

実施例1で得られた粉体A1000部に、グリセリン2部をパドル型混合機で混合し、得られた混合物を実施例1と同様にパドルドライヤーにより加熱処理して、比較吸水剤(1)を得た。得られた比較吸水剤(1)について実施例1と同様に

-15-

比較例 2

実施例1において、アクリル酸塩素単量体水溶液にグリセリン2部を加える他は実施例1と同様にして重合、乾燥、粉砕を行客つた。得られた粉体の28メツシコ通過物(粉体B)をとり、ステンレス製皿にのせ、200℃熱風乾燥器中で15分間熱処理して比較吸水剤(2)を得た。得られた粉体Bおよび比較吸水剤(2)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1表に示す。

比較例 3

実施例1で得られた粉体A100部に、グリセリン2部、水10部およびエチルアルコール10部をパドル型混合機で混合し、得られた混合物を実施例1と同様にパドルドライヤーにより加熱処理して、比較吸水剤(3)を得た。得られた比較吸水剤(3)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1表に示す。

実施例 4

実施例1で得られた粉体A100部にグリセ

して評価した。

第1表に結果を示すが、比較吸水剤(1)は、粉体 A に比べ吸水速度が著しく改善されてはいるが、吸水剤(1)に比べ吸水速度が劣つていた。

実施例2

実施例1で得られた粉体 A 1000部に、ソルビタンモノステアレート2部および水 4部を双腕型 控和機で混合し、得られた混合物を実施例1と同様にパドルドライヤーにより加熱処理して、吸水剤(2)を得た。得られた吸水剤(2)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1で得られた粉体 A 1 0 0 部に、ソルビタンモノステアレート 2 部およびエチルアルコール 4 部を双腕型 控和機で混合し、得られた混合物を実施例1 と同様にパドルドライヤーにより加熱処理して、吸水剤(3)を得た。得られた吸水剤(3)について実施例1 と同様にして評価した。結果を第1表に示す。

-16-

リン2部、水2部およびエチルアルコール2部をパドル型混合機で混合し、得られた混合物をパドルドライヤーにより連続的に加熱処理した。とのパドルドライヤーの平均滞留時間は180分間であつた。排出口での材料温度は120℃であつた。このようにして吸水剤(4)を得た。得られた吸水剤(4)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1表に示す。

比較例 4

実施例 1 で得られた粉体 A 1 0 0 部に、グリセリン 2 部、水 2 部およびエチルアルコール 2 部をパドル型混合機で混合し、得られた混合物をパドルドライヤーにより連続的に加熱処理した。このパドルドライヤーの平均滞留 時間 は 1 8 0 分間であつた。排出口での材料 温度は6 0 ℃であつた。とのようにして比較吸水剤(4)を得た。得られた比較吸水剤(4)について実施例1 と同様にして評価した。結果を第1表に示す。

実施例 5

トウモロコシデンブン 5 0 部、水 2 0 0 部お

よびメタノール1000の部を撹拌棒、窒素吹き込み管および温度計を備え付けた反応容器に仕込み、窒素気施下50℃で1時間撹拌したのち30℃に冷却し、25部のアクリル酸、75部のアクリル酸ナトリウム、0.5部のメチレンとスアクリルアミド、重合触媒として0.1部の過硫酸アンモニウムおよび促進剤として0.1部の値硫酸水素ナトリウムを添加し、60℃で4時間反応せしめたところ、白色懸濁液が得られた。

この白色懸濁液を沪過して得られた粉末を水 - メチルアルコール混合溶液(水対メチルアル コールは重量比で2:10)で洗浄し、60℃、 3時間減圧乾燥したのち粉砕し、さらに28メ ツシユ金網で筛分けして、28メツシユ通過物 (粉体C)を得た。

-19-

実施例 7

反応器にホーヘキサン300部をとり、ソルビタンモノステアレート0.7部を溶解した。次いでこの中に、アクリル酸30部を水40部に溶解したのち12.5部のカセイソーダで中和し、更に過硫酸カリウム0.05部を溶解して得たモノマー水溶液を加えて分散させ、窒素 気流下65℃に保つて5時間重合を行つた。重合終了後、減圧乾燥したのち粉砕して28メッシーを通過した粉体 B を得た。

粉体 E 1 0 0 部に、ポリエチレングリコール 4 0 0 を 3 部、エチルアルコール 2 部およびジオキサン 4 部の割合で加え、 V 型混合機により 混合を行つた。得られた混合物をベルトコンベヤーに 9 すくのせ、赤外線乾燥機中を通過させて加熱処理を行い、吸水剤(7)を得た。平均加熱時間は 1 0 分間で乾燥機出口での材料温度は 1 9 3 ℃であつた。得られた粉体 E および吸水剤(7)について実施例 1 と同様に評価した。結果を第1表に示す。

であつた。得られた粉体 C および吸水剤(5)につていで実施例 1 と同様に評価した。結果を第 1 表に示す。

実施例 6

酢酸ビニル60部とアクリル酸メチル40部からなる混合物に重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 0.5 部を加えこれを部分ケン化ポリビニルアルコール 3 部と食塩 1 0 部とを含む水 3 0 部中に分散せしめ、65℃で6時間懸る神しめたのち、炉過、乾燥して共重合体を存むに、7 8 メッショを観したものを粉砕、分級して、28メッショを通過した粉体Dを得た。

粉体 D 1 0 0 部に、トリメチロールプロパン2 部 および アセトン 5 部 を 加 え、 ジヤ ケット を 熱 媒 で 2 3 0 ℃に 加熱した リポンプレンダーに 投入し、混合と 加熱処理を 行い、 吸水剤 (6) を 得た。 取り出し時の 材料温度は 1 8 6 ℃であつた。 得られた粉体 D および吸水剤 (6) について実施例1 と同様に評価した。 結果を第 1 表に示す。

-20-

実施例8

実施例1において得られた粉体Aおよび吸水剤(1)並びに比較例1 および比較例3で得られた た比較吸水剤(3)を用い、これらを各々3 タずつ市販の子供用紙おむつ(不織布、綿状パルプ、吸水紙および防水フイルムからなる重量729のもの)の中に均一に散布した。これらの紙おむつに、0.9 多食塩水を100 cc ずつ加え、10分間室温放置後、23cm×23 cmのペーパータオル10枚を2ツ折にしておもりをかけて1分間放置後、23cm×23 cmの上にかぶせ、さらにその上に10kgのおもりをかけて1分間放置後、たっぱいのもどり量を測定した。その結果を第2表に示す。

第 1 表

		吸収	倍 率	ママコ生成の有無
		1 分後	10分後	(注)
######################################	粉 体 A	3 0	5 2	×
実施例1	吸水剂(1)	5 4	6.5	0
比較例1	比較吸水剤(1)	4 5	6 1	0
実施例 2	吸水剤(2)	5 3	6 3	0
実施例3	吸 水 剤(3)	4 8	6 0	0
比較例 2	粉 体B	2 5	3 8	×
JUNE PI 4	比較吸水剤 (2)	2 5	3 6	Δ_
比較例3	比較吸水剤(3)	4 1	5 0	0
実施例 4	吸水剤(4)	4 9	6 0	0
比較例 4	比較吸水剤 (4)	3 8	5 5	Δ
実施例 5	粉 体 C	20	3 9	×
大畑から	吸水剤(5)	3 7	4.0	0
実施例 6	粉 体 D	1 9	3 7	×
	吸水剂(6)	40	4 5	0
実施例 7	粉 体 🛭	18	3 1	×
	吸水剂(7)	4 1	4.8	0

(注) ②: ママコができない。

Δ: ママコになりにくい。

×: ママコができる。

第 2 表

	実 施	例 1	比較例 1	比較例 3
	吸水剤(1)	粉体A	比較吸水剤(1)	比較吸水剤(3)
もどり量 (タ)	2.1	2 5.6	8. 5	7. 2

第1表に示した結果から明らかなように、本 発明の吸水剤はママコにならず、且つ大きな吸 水速度を有している。さらに、第2表に示した 結果から明らかなように、本発明の吸水剤は加 圧下でも大きな保水性を有している。

特許出願人

日本触媒化学工業株式会社

代 理 人

山 口 剛



-23-

-24-